

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>B01D 3/38, C01B 25/234, 25/223, C01F 11/46, C01B 25/26, 17/90, 17/96, C02F 5/00, 1/26</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale: WO 97/00714</b> <b>(43) Date de publication internationale: 9 janvier 1997 (09.01.97)</b>
<b>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/BE96/00066</b> <b>(22) Date de dépôt international: 21 juin 1996 (21.06.96)</b> <b>(30) Données relatives à la priorité: 9500548 21 juin 1995 (21.06.95) BE</b> <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CULOT, Michel, Vital, Jean [BE/BE]; Avenue du Capricorne 7, B-1410 Waterloo (BE).</b> <b>(71)(72) Déposant et inventeur: TAKHIM, Mohamed [MA/MA]; Hay El Jadid OCP, No. 301, Khouribga (MA).</b> <b>(74) Mandataires: CLAEYS, P. etc.; Gevers Patents, Holidaystraat 5, B-1831 Diegem (BE).</b>		<b>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AT (modèle d'utilité), AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, CZ (modèle d'utilité), DE, DE (modèle d'utilité), DK, DK (modèle d'utilité), EE, EE (modèle d'utilité), ES, FI, FI (modèle d'utilité), GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (modèle d'utilité), TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</b>  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
<b>(54) Title: LIQUID MEDIUM EXTRACTION PURIFICATION METHOD</b> <b>(54) Titre: PROCEDE DE PURIFICATION PAR EXTRACTION D'UN MILIEU LIQUIDE</b> <b>(57) Abstract</b> <p>A method for the extraction purification of at least one substance to be isolated from a liquid medium, comprising the steps of adding to the liquid medium a vapour-entrainable organic compound having a Lewis-type acid-base molecule where at least one N, O and/or S atom forms one or more active sites provided with a free electron pair in resonance with at least one other pair on the molecule, said compound being added in a sufficient amount to produce a reaction product from a balanced reaction between the organic compound and said substance(s) to be isolated, and to precipitate the balanced reaction product, filtering the precipitate, vapour-entraining organic compound therefrom, and collecting the substance to be isolated in a purified form.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>Procédé de purification par extraction d'au moins une substance à isoler à partir d'un milieu liquide, comprenant une addition à celui-ci d'un composé organique, entraînable par une vapeur qui présente une molécule de caractère acido-basique au sens de Lewis dotée d'au moins un atome de N, O et/ou S formant un ou des sites actifs pourvus d'un doublet électronique libre, ce ou ces doublets étant en résonance avec au moins un autre doublet porté par la molécule, cette addition étant effectuée en une quantité suffisante pour donner lieu à un produit d'une réaction équilibrée entre le composé organique et la ou les substance(s) au moins une substance à isoler, et pour provoquer une précipitation de ce produit de réaction équilibrée, une filtration du précipité et un entraînement à la vapeur du composé organique à partir du précipité, avec récolte de la substance à isoler sous forme purifiée.</p>			

## PROCEDE DE PURIFICATION PAR EXTRACTION D'UN MILIEU LIQUIDE

La présente invention est relative à un procédé de purification par extraction d'au moins une substance à isoler à partir d'un milieu liquide.

Parmi les procédés de purification industriels pratiqués on peut en citer de nombreux qui sont énumérés ci-après avec leurs inconvénients entre parenthèses : le relargage (distillation de l'agent modificateur de solubilité), la précipitation (acide ou base de déplacement de l'agent précipitant et distillation parfois azéotropique), l'extraction liquide/liquide (parfois à deux solvants coûteux, avec régénération et perte progressive d'efficacité des solvants), la flottation ionique (longue et coûteuse), les résines échangeuses d'ions (difficiles d'application en milieu acide) et l'électrolyse (peu efficace, énergivore).

Dans le cas particulier de la production d'acide phosphorique pur ou extra-pur, si l'on exclut la synthèse, elle se fait aujourd'hui principalement par deux méthodes : soit par la voie "sèche", énergivore, des fours à plus de 1000°C "minerais-coke-silice", suivie du barbotage dans H<sub>2</sub>O du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui en est extrait, soit par la voie "humide" d'attaque par un acide, principalement l'acide sulfurique (dont la production exothermique est très appréciée), mais aussi les acides nitrique (corrosif avec dégagements de NO<sub>x</sub> nocifs), chlorhydrique (très corrosif) ou perchlorique (risques d'explosion), de minerais de phosphate préconditionnés (calcination, broyage, tamisage), avec obtention d'une solution d'acide phosphorique brut. Les sels de Ca

- 2 -

formés suivant l'acide d'attaque, sont éliminés par cristallisation des sulfates (de 80°C à 110°C) ou des nitrates (à une température < -5°C et d'une filtrabilité faible) ou encore en procédant à une extraction liquide/liquide de l'acide phosphorique en abandonnant les chlorures de calcium. Les solutions d'acide brut sont ensuite concentrées par évaporation (vapeurs nocives) jusqu'à 40% ou 56% en  $P_2O_5$  (solution brute, parfois appelée acide "vert" ou "noir" dans le cas de l'attaque sulfurique).

Le procédé par voie humide sulfurique, qui couvre la majorité du tonnage mondial des phosphates valorisés, dirige ensuite l'acide vert soit vers la fabrication de sels de phosphates (par exemple de superphosphates et phosphates azotés pour engrais), soit vers une purification aboutissant à de l'acide phosphorique pur ou extra-pur.

Le procédé suivant l'invention a pour but de pallier les inconvénients, indiqués entre parenthèses, des méthodes industrielles courantes de purification précitées.

On connaît par ailleurs des procédés de purification de solutions aqueuses d'acide, telles que des solutions d'acide phosphorique brut, dans lesquels on introduit une substance qui, avec l'acide, forme un précipité sous la forme d'un phosphate. On connaît par exemple l'addition d'urée pour obtenir des cristaux de phosphate d'urée (Chemical Abstracts 84:152820 de la DE-A-2511345), celle de mélamine pour former du phosphate de mélamine (Chemical Abstracts 10:138052) et celle du 1,4-dioxane pour former un produit d'addition (sel) de cette substance et de  $H_3PO_4$  (Chemical Abstracts de la demande japonaise Kokai JP 51143597).

Ces procédés s'avèrent relativement compliqués pour séparer l'acide phosphorique du sel ou de l'adduct

- 3 -

formé. On fait généralement usage d'acide nitrique pour déplacer l'acide phosphorique et former un nitrate de la substance précipitante. Dans d'autre cas, par élution à l'aide d'une solution aqueuse d'ammonium, on produit du phosphate d'ammonium, en isolant la substance ayant servi à la précipitation, ce qui permet de la recycler.

On connaît aussi un brevet marocain n° 23439, dans lequel on soumet de l'acide phosphorique à l'action d'un composé MSA de composition non spécifiée qui met l'acide phosphorique sous forme purifiable par une simple filtration. Ensuite l'acide phosphorique et le composé MSA sont récupérés séparément dans des réacteurs de régénération. L'étape de régénération n'est pas indiquée non plus dans ce document.

Dans Cellulose, Lignin and Paper-23, 1957, colonne 18606, on décrit la précipitation, à l'aide d'aniline, d'aniline- $H_3PO_4$  à partir d'une solution contenant des phosphates dissous. A nouveau cet adduct est traité par du  $NH_3$  pour produire du phosphate d'ammonium et l'aniline ne peut être extraite et purifiée à partir du milieu réactionnel qu'à la suite de plusieurs opérations, dont une purification au  $Ca(OH)_2$  et une extraction au benzène.

Dans Chemical Abstracts, vol. 60, colonne 6515, on décrit un procédé de récupération d'acide phosphorique à partir d'une solution contenant de l'acide phosphorique ou des phosphates par traitement avec une amine aromatique, en particulier de l'aniline ou de la p-toluidine, en chauffant à  $102^\circ C$ . Cela donne un phosphate d'amine de haute pureté. Cette référence n'explique toutefois pas comment récupérer de l'acide phosphorique pur à partir du phosphate d'amine.

Tous ces procédés décrivent une opération généralement connue, celle d'une précipitation conjointe de la substance ajoutée au milieu liquide à traiter et

- 4 -

d'une substance qui se trouve dans le milieu liquide traité. Ces procédés servent alors à produire un dérivé (par exemple un sel) de l'acide contenu dans le milieu liquide ou de l'agent précipitant, sans parvenir à  
5 produire cette substance (l'acide) à l'état épuré, et simultanément à récupérer de manière recyclable l'agent de précipitation. La formation de nouveaux sels nécessite l'introduction de nouvelles substances, telles que  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{NH}_3$ , dans le milieu liquide.

10 La présente invention a pour but de résoudre les problèmes de coût, de pollution, et de consommation d'énergie de la plupart des procédés de séparation de substances à partir d'un milieu liquide.

On résout ces problèmes par un procédé de  
15 purification par extraction d'au moins une substance à isoler à partir d'un milieu liquide, comprenant

- une addition au milieu liquide d'un composé organique, entraînable par une vapeur, qui présente une molécule de caractère acido-basique au sens de Lewis dû à au moins un atome de N, O et/ou S formant un ou des sites actifs pourvus d'un doublet électronique libre, ce  
20 ou ces doublets électroniques libres étant en résonance avec au moins un autre doublet porté par la molécule, ce composé comportant éventuellement en outre au moins un atome d'hydrogène soumis à une électronégativité issue d'un desdits sites actifs, cette addition étant effectuée en une quantité suffisante pour donner lieu à un produit de réaction équilibrée entre le composé organique et ladite au moins une substance à isoler, réaction  
25 où la différence de pKa entre ces derniers est comprise entre 0,1 et 5, et pour provoquer une précipitation de ce produit de réaction équilibrée, sous la forme d'un précipité,

- un isolement par filtration du précipité et  
35 une évacuation d'un filtrat,

- 5 -

- un entraînement à la vapeur précitée du composé organique susdit à partir du précipité, et

- une récolte sous forme purifiée et isolée de ladite au moins une substance à isoler.

5 On utilise donc, suivant l'invention, une substance de caractère acido-basique au sens de Lewis, qui est capable avec des acides de former un produit de réaction équilibrée à l'aide de son ou ses doublets électroniques et qui, éventuellement en outre, peut  
10 réagir en milieu basique. En effet, ce composé peut avantageusement présenter des atomes d'hydrogène labiles, qui sont soumis à une électronégativité issue d'un desdits sites actifs, ce qui permet de libérer des protons. La différence de pKa entre les réactifs donnant  
15 lieu au précipité susmentionné caractérise une réaction d'équilibre. En dehors de la fourchette de pKa = 0,1 à 5, soit la réaction entre le composé organique et la substance à isoler n'a pas lieu, soit elle a lieu au point de donner une réaction complète.

20 Pour permettre un bon entraînement par une vapeur, conformément à l'invention, le composé organique est avantageusement non miscible à cette vapeur, ou uniquement partiellement. Dans cette condition, lors de l'entraînement, il se produit une volatilisation de plus  
25 en plus poussée du composé organique, qui essaye de respecter l'équilibre entre les pressions partielles de la vapeur et de la molécule entraînée. Ce déséquilibre a pour effet en premier lieu de fixer tout reste de composé organique suivant l'invention n'ayant pas réagi  
30 avec la substance à isoler, pour rétablir l'équilibre entre le produit soumis à l'entraînement à la vapeur et la substance à isoler, puis un isolement complet de la substance recherchée, tandis que tout le composé organique a été entraîné. L'entraînement à la vapeur est une  
35 technique bien connue (voir par exemple Encyclopedia

- 6 -

Britannica, éd. 1970, vol. 7, p. 497, Steam Distillation).

Avantageusement, le composé organique suivant l'invention est une amine aromatique, comme par exemple de l'aniline, de la p-toluidine ou de la 3-méthyl-2-naphtylamine. On peut bien sûr également prévoir des dérivés ou isomères de ces substances. Parmi ceux-ci on peut par exemple citer leurs sels, comme du phosphate, du sulfate ou du chlorure d'aniline, ou des dérivés alkyle inférieur, par exemple de la méthylaniline, ou encore des dérivés nitro, par exemple de la nitroaniline. D'autres substances pourraient satisfaire également aux critères énoncés dans le procédé. Ce sont par exemple du pyrrole, du thiophène, du o-crésol, du  $C_7H_8O$  (notamment du m-crésol), du  $C_6H_{10}ClNH_2$  (notamment du monochloro-2-méthyl-pent-2-ène), du  $C_5H_{10}S$  (notamment de l'éthiothiolprop-1-ène), ou du  $C_4H_6Cl_2O_2$  (notamment du dichloroacétate d'éthyle), ainsi que leurs dérivés ou isomères.

Il faut noter qu'il est connu depuis longtemps déjà que l'aniline est aisément volatile en présence de vapeur d'eau (The Index Merck, 10<sup>e</sup> éd., 1983, n° 681).

Suivant une forme avantageuse du procédé suivant l'invention, l'étape d'entraînement à la vapeur d'eau comprend une injection de vapeur sur le précipité à l'état de gâteau de filtration, et un entraînement par la vapeur injectée du composé organique. Le gâteau de filtration, qui se présente sous une forme très stable et parfaitement stockable dans les conditions ambiantes, peut ainsi être soumis soit directement, soit ultérieurement et/ou ailleurs à un entraînement à la vapeur, sans traitement préalable. Dans le domaine de la purification de  $H_3PO_4$ , on évite ainsi les grands problèmes de stockage et de transport de l'acide "vert" instable de la technique actuelle.

- 7 -

Selon la nature du composé organique à entraîner, on choisira une vapeur d'une substance déterminée. Par exemple de la vapeur d'eau dans le cas d'aniline, de la vapeur de benzène pour du pyrrole ou du thiophène, ou

5

encore de l'éther pour  $\text{ClCH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ .

On peut prévoir d'autres modes d'entraînement à la vapeur que celui par injection, et notamment, dans le cas d'un entraînement à la vapeur d'eau, un mélange du précipité et d'eau liquide. On porte alors l'eau à ébullition et celle-ci entraîne avec elle le composé organique à entraîner.

Suivant une forme préférée du procédé suivant l'invention, il comprend l'addition du composé organique à un état brut, et en outre, à la suite de l'étape d'entraînement à la vapeur, une séparation du composé organique à l'état pur, à partir de la vapeur d'entraînement liquéfiée, et éventuellement un recyclage de ce composé organique pur ou du composé organique avec de la vapeur d'entraînement liquéfiée dans l'étape d'addition. On peut donc procéder ainsi à une purification simultanée de l'agent utilisé pour extraire à l'état purifié une substance contenue dans un milieu liquide. Les impuretés aussi bien du composé organique brut précité que du milieu liquide à traiter sont récupérées dans le filtrat obtenu lors de la filtration du précipité.

Suivant une forme perfectionnée du procédé suivant l'invention, il comprend

- une première addition dudit composé organique au milieu liquide, en une quantité appropriée pour obtenir une modification de solubilité dans le milieu d'une ou de plusieurs impuretés présentes en provoquant une précipitation ou coprécipitation de celles-ci,

- une séparation de la ou des impuretés précipitées ou coprécipitées,



- 8 -

- une deuxième addition au milieu liquide restant dudit composé organique, qui, totalisée à la première addition, atteint ladite quantité suffisante pour provoquer une précipitation dudit produit de réaction équilibrée. Dans un tel cas, le composé organique qui agit comme modificateur de solubilité est capable d'induire, avant la précipitation à laquelle il participe lui-même, une précipitation d'une ou de plusieurs impuretés. Dans le cas de la purification d'acide phosphorique, une première addition d'aniline peut ainsi modifier la solubilité par modification du pH et obtenir une précipitation de sulfate de Ca à l'état pur.

Par étape de modification de solubilité, il faut entendre dans la présente invention non seulement une modification du pH, mais aussi par exemple un changement de solvant ou toute autre technique de type analogue, connue de l'homme de métier.

D'autres caractéristiques de l'invention sont indiquées dans les revendications qui suivent.

D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront aussi de la description donnée ci-après, à titre non limitatif, et avec référence aux dessins annexés.

La figure 1 représente une forme de réalisation de module de modification de solubilité du liquide à traiter qui peut être mis en oeuvre dans le procédé suivant l'invention.

La figure 2 représente une forme de réalisation de module de précipitation qui peut être mis en oeuvre dans le procédé suivant l'invention.

La figure 3 représente une forme de réalisation de module de régénération qui peut être mis en oeuvre dans le procédé suivant l'invention.

- 9 -

Sur les différents dessins, les éléments identiques ou analogues sont désignés par les mêmes références.

Dans les formes de réalisation illustrées, on explique le procédé suivant l'invention en se basant sur un mode de réalisation particulier, celui de la production et de la purification d'acide phosphorique. Un procédé équivalent pourrait être appliqué à d'autres acides, comme par exemple l'acide sulfurique, ou encore aux eaux mères issues de leur production.

On peut aussi, étant donné le caractère acido-basique du composé organique introduit dans le procédé, mettre en oeuvre un procédé semblable pour la purification de milieux à caractère acide moins prononcé ou basiques, et notamment pour l'adoucissement de l'eau de distribution, ou le dessalement de l'eau de mer. Un autre domaine d'application est constitué par le traitement des rejets provenant d'industries telles que les papeteries, les sucreries et les usines fabriquant ou traitant des colorants; les substances capables d'être extraites de leurs effluents par le procédé exposé sont, par exemple, des acides benzoïque, carboxylique ou acétique, leurs sels, et des composés riches en ions métalliques ( $\text{Cr}^{3+}$  par exemple) ou encore d'autres composés organiques résistants aux processus d'oxydation, tels le benzène et les acides gras colorants organiques.

Dans le module de changement de solubilité 1 illustré sur la figure 1, on introduit dans un récipient 4, par le conduit 2, une solution brute d'acide phosphorique 3 résultant par exemple de l'attaque du minerai par de l'acide sulfurique (procédé de voie humide). On dilue cette solution à une concentration d'environ 20 à 25% de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , par exemple par addition en 8 d'eaux mères 7 résultant du procédé. Un composé organique 5 suivant

- 10 -

l'invention, par exemple de l'aniline brute, d'un coût très favorable, est introduit en 6 dans le récipient 4. Avantageusement, l'aniline est dispersée sous forme d'une émulsion/solution aqueuse. L'aniline introduite, en tant que base faible, induit dans le milieu acide une modification de pH pour l'amener dans une fourchette comprise entre 1,3 et 5, de préférence entre 2,0 et 3,5, qui, dans le présent exemple, provoque, sans apport d'énergie, une précipitation de sulfate de calcium sous une forme beaucoup plus aisément filtrable que dans les procédés actuels. Contrairement aux procédés suivant l'état actuel de la technique, où on ajoute des carbonates à l' "acide vert", on obtient ici des sulfates non hydratés et fort pauvres en éléments, tels que U, Cs, Cd, As, F, etc... qui restent dans le filtrat. La solution acide traitée dans le récipient 4 est filtrée dans le filtre 9. Le précipité de sulfate de calcium est récupéré en 10, pour une mise en valeur par exemple dans l'industrie du plâtre. Le filtrat 11 contient une solution de  $H_3PO_4$ , l'aniline et les impuretés autres que celles déjà filtrées, et il est évacué en 12 hors du filtre 9.

Le liquide 11' (filtrat 11 du module 1) est alors passé dans le module de précipitation 13 représenté sur la figure 2, et il est introduit dans le récipient 14 à une teneur d'acide phosphorique avantageusement comprise entre 12% et 40%. On introduit en outre en 16, de préférence sous forme dispersée, une quantité complémentaire d'aniline brute 15 de façon que le rapport pondéral entre l'aniline et l'acide soit compris entre 0,5 et 1,5, de préférence de 1,2. Cette opération est avantageusement menée entre 10°C et 80°C. De préférence, une agitation sera prévue dans le récipient 14 par un agitateur courant, non représenté. Avantageusement, le régime turbulent obtenu présentera

- 11 -

un coefficient  $N^3D^2$  compris entre 2 et 4, N étant la vitesse en tours/secondes et D le diamètre en mètre de l'agitateur. Cette agitation est prévue pour permettre une bonne diffusion de l'aniline dans le milieu liquide et éviter une accumulation de précipités à l'endroit de l'addition.

Il est évident que ces données sont valables dans le cas de l'addition d'aniline à une solution d'acide phosphorique et qu'elles peuvent être modifiées en fonction de la substance à épurer et du composé organique utilisé dans ce but.

En l'espace de 5 à 30 minutes, il se forme dans le récipient 14 un précipité de phosphate d'aniline,  $C_6H_5NH_2 \cdot H_3PO_4$ , très aisément filtrable. Le mélange formé est transféré dans le filtre 17 qui peut être n'importe quel filtre approprié pour cette opération, par exemple un filtre-pressé. Le précipité formé est évacué en 18 du filtre 17, sous la forme d'un gâteau de filtration 19 constitué dans le présent exemple de cristaux de phosphate d'aniline. Ce précipité peut à ce moment être éventuellement lavé par une solution saturée de phosphate d'aniline.

Contrairement aux solutions intermédiaires instables obtenues dans les procédés de la technique antérieure, qui occasionnent d'importants frais et désagrément de nettoyage des cuves de stockage et des soutes de cargos ou des difficultés de titration en raison de suspensions et de précipitations ultérieures à la filtration, le gâteau de cristaux de phosphate d'aniline est stable aux températures ambiantes. Il peut aisément être entreposé pour en extraire ultérieurement ou ailleurs l'acide phosphorique par simple action de la vapeur d'eau, ainsi qu'on va le décrire dans la suite.

Un filtrat, appelé eau mère, est obtenu en 20. Il peut être partiellement recyclé dans le récipient 14,

- 12 -

par l'intermédiaire du conduit 21', pour ajuster la concentration en  $P_2O_5$  de la solution acide à traiter, ainsi que dans le récipient 4 par l'intermédiaire du conduit 8 et du réservoir 7, déjà représentés sur la figure 1 (réservoir 7' sur la figure 2). Ces multiples recyclages permettent aussi de minimiser les pertes en  $P_2O_5$  entre la solution brute et le gâteau de filtration 19. Les eaux mères 38 non recyclées ne contiennent plus que des quantités de  $P_2O_5$  ne dépassant pas les 20% et de faibles quantités d'acide sulfurique et d'aniline, et elles contiennent encore de l'eau et surtout des impuretés, telles que F, Cd, As, etc... Les eaux mères 38 non recyclées sont évacuées du module 13 en 21, d'où elles peuvent être éventuellement traitées comme décrit dans la suite. L'évacuation de tous les éléments indésirables par le filtrat 38, pour ne garder que l'acide phosphorique purifié et l'aniline purifiée dans le gâteau de filtration, permet d'envisager la mise en valeur de gisements de phosphates jusqu'ici inexploités en raison de leur trop haute teneur en éléments polluants, tout en obtenant parallèlement du gypse pur.

Sur la figure 3 est illustré un module d'entraînement à la vapeur 22 suivant l'invention, dans le cas présent à la vapeur d'eau.

Ce module comporte un récipient 24 dans lequel, en 23, le gâteau de filtration 19' (gâteau 19 du module de précipitation 13) est introduit. Simultanément de l'eau 39 est introduite sous forme de vapeur en 25 dans le récipient 24. Dans l'exemple illustré on envisage une hydrolyse du filtrat par injection sur le gâteau de filtration d'environ 1 à 2 kg de vapeur d'eau par kg de gâteau. Celle-ci présentera avantageusement une température comprise entre 40°C et 200°C, de préférence entre 40°C et 110°C. L'entraînement à la vapeur se fera donc de préférence sous vide. L'acide, obtenu en

- 13 -

33, est filtré dans le récipient 34 d'où on extrait en 35 un acide phosphorique pur. Celui-ci ne nécessite plus une concentration, car elle peut ajustée directement par le rapport pondéral utilisé vapeur d'eau/ $P_2O_5$  du gâteau.

5 Le gâteau 36 constitué de la fraction éventuellement non hydrolysée en 24 est recyclé pour être soumis à nouveau à l'action de la vapeur.

A partir du récipient 24, de la vapeur de  $H_2O$  et d'aniline est éliminée en 26 et transférée par

10 exemple vers un dispositif de décantation 29, où les deux composants peu miscibles à l'état liquide sont très facilement séparés. Pendant ce transfert, on peut envisager un passage à travers un récupérateur de chaleur 30, permettant une récupération de calories pour

15 l'eau 39 pénétrant dans le module 22. L'apport principal, ou exclusif selon les cas, de chaleur à l'eau entrant dans le module 22 est fourni par ailleurs à l'aide du dispositif de chauffage 32.

Par l'intermédiaire du conduit 40, l'eau

20 provenant du décanteur 29 peut être recyclée dans l'entraînement à la vapeur d'eau tandis que, en 31, de l'aniline pure peut être soit recyclée en 5 (fig. 1) et/ou en 15 (fig.2), soit être utilisée dans d'autres domaines de l'industrie. Le procédé consiste donc en une

25 double purification simultanée, celle de l'acide phosphorique et celle de l'aniline.

En variante, entre la récupération du gâteau de filtration 19 en 18 (voir figure 2) et son introduction en 23 dans le récipient 24 (gâteau 19' sur la

30 figure 3), on peut aussi envisager l'introduction du gâteau 19 dans un réacteur non représenté dans lequel le gâteau est mélangé à un composé alcalin ou azoté, par exemple du KOH, du  $NH_3$  ou de l'urée. L'aniline est alors déplacée de son précipité en faveur d'un phosphate de

35 métal alcalin, d'ammonium ou d'urée par exemple. Ce

- 15 -

contenant des impuretés telles que F, Cd, As, etc... et d'autres composants valorisables. Cette solution est introduite dans le récipient 4 et son pH est modifié par apport d'aniline 5, éventuellement brute, de façon à atteindre dans le cas présent une gamme de 2,4 à 6,5, de préférence de 3,6 à 6,5. A ce pH le filtrat est débarrassé des impuretés sous la forme d'une précipitation qui est éliminée en 10 par filtration dans le filtre 9. Le filtrat 11 est alors introduit dans le module de précipitation illustré sur la figure 2 (milieu 11'). Le précipité est filtré en 17 sous la forme d'un gâteau de filtration 19, puis il est soumis au traitement d'un module d'entraînement à la vapeur d'eau, tel qu'illustré sur la figure 3. Là la vapeur entraîne de l'aniline purifiée, qui est séparée par exemple par décantation en 29, tandis qu'on récupère en 28 un concentré d'impuretés d'un volume nettement plus faible, pour le même filtrat initial, que les concentrats obtenus par les procédés actuels.

En variante, cette même technique peut être utilisée pour extraire, cette fois par étapes successives, différents groupes d'impuretés des eaux mères 38 récupérées en 21, à la sortie du module de la figure 2. On joue pour cela sur les gammes de pH et de températures, ce qui permet par exemple d'isoler d'abord le fluor la cadmium et l'arsenic, puis le fer, le magnésium et l'aluminium, et ensuite les métaux lourds radioactifs et les terres rares.

La présente invention va à présent être expliquée de manière plus détaillée à l'aide d'exemples de réalisation non limitatifs.

#### Exemple 1

Dans un réacteur agité, on introduit 500 ml d'acide phosphorique antérieurement obtenu, contenant 10% de  $P_2O_5$ , et on y ajoute 30 g de minerai (33% de  $P_2O_5$ ).

- 14 -

produit est introduit dans le récipient 24, l'aniline est entraînée à la vapeur d'eau comme décrit ci-dessus et une solution du phosphate recherché est récupérée en 27, dans le récipient 28.

5 L'acide phosphorique pur obtenu en 37 peut aussi être élevé en qualité par un traitement classique de cristallisation et de décoloration, par exemple à l'eau oxygénée et au charbon actif qui le débarrassent des matières organiques, en particulier des éventuelles  
10 traces d'aniline subsistantes, si celles-ci sont indésirables dans les applications de l'acide phosphorique.

Il faut noter que le passage dans un module de changement de solubilité 1, tel que celui illustré sur la figure 1, ne s'impose pas nécessairement dans tous  
15 les cas. On peut par exemple imaginer d'avoir à traiter un "acide vert", c'est-à-dire un acide brut déjà partiellement épuré, notamment de ses sulfates, par les procédés classiques, et ayant une teneur de 40 à 50% en  $P_2O_5$ . Dans ce cas, la solution à traiter 11', c'est-à-dire l'acide vert dans ce cas, est introduite directe-  
20 ment dans le récipient 14 du module de précipitation illustré sur la figure 2.

Comme il a été dit plus haut, le procédé illustré est donné à titre d'exemple avec de l'aniline et de l'acide phosphorique. On peut prévoir de purifier  
25 et séparer d'autres substances et par exemple en profiter pour valoriser certaines substances contenues dans un milieu liquide.

Nous pourrions prendre, à nouveau à titre d'exemple non limitatif, les eaux mères 38 récupérées en 21, à la sortie du module de la figure 2.

On peut envisager de faire passer ce milieu liquide par une nouvelle étape correspondant à celles décrites précédemment. Dans le module illustré à la  
35 figure 1, la solution 3 consiste donc en ces eaux mères



- 16 -

La réaction se fait entre 35°C et 40°C pendant 1/2 h, 7 g du résidu sec non attaqué sont écartés à l'aide d'un filtre, 480 ml de filtrat sont réintroduits dans un autre réacteur agité, où on ajoute 25 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à une concentration supérieure à 99%. La réaction se fait à une température entre 35°C et 40°C pendant 1/2 h, le sulfate de calcium hydraté formé est séparé par une simple filtration, la masse de gâteau humide est de 92 g et d'une pureté supérieure à 96%, le volume du filtrat est de 320,5 ml et le gâteau est lavé avec 180 ml de H<sub>2</sub>O.

Dans un autre réacteur on mélange 67,83 ml du filtrat et 25 g des eaux de lavage avec 20 g d'aniline; la réaction se fait en 15 minutes à une température de 20°C; la pulpe formée est passée par un filtre où on récupère 35 g de gâteau de phosphate d'aniline humide d'une pureté de 99% et 71,75 g de filtrat.

L'acide phosphorique obtenu après séparation de l'aniline par entraînement est 10,78 g à 54% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

L'analyse est la suivante :

20	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	54%
	Ca	< 0,05
	F	< 0,05
	SO <sub>4</sub>	1,5%
25	Cd	< 1 ppm
	As	< 1,5 ppm
	Fe	< 10 ppm
	Al	41,3 ppm
	Mg	80 ppm
30	K	7 ppm
	Na	< 10 ppm

Le gâteau et le filtrat sont alors respectivement soumis à des opérations telles que décrites dans l'exemple 2, et dans l'exemple 5 ci-dessous.

35

- 17 -

Exemple 2

On met en oeuvre 100 g de solution d'acide phosphorique brut obtenue par un procédé courant par voie humide et ayant une teneur de 47,7% en  $P_2O_5$  (acide vert). Cette solution répond à l'analyse suivante :

5 Teneurs en microgr/ml (ppm) :

As :	23	Mg :	3050	K :	728
Cu :	132	Na :	803	Si :	239
Al :	491	Pb :	1	U :	92
10 Ca :	96	Cd :	2	F :	1260
Fe :	2750	Ni :	12	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> :	33400

Teneur en nanogr/ml (ppb) :

Hg 5

Elle est diluée dans le récipient 14 du module 13 (figure 2) avec 238 g d'eau, pour ramener sa concentration en  $P_2O_5$  à 14,1%. Elle est alors additionnée de 74 g d'aniline. Après précipitation, filtrage et lavage du précipité (gâteau) de "aniline.  $H_3PO_4$ ", on retire en 19 76 g (poids sec) de gâteau et, en 38, 162,4 g de filtrat destiné à suivre notamment des opérations de valorisation ultérieures. Le gâteau est alors introduit dans le récipient 24 du module 22 (figure 3) où l'action de vapeur d'eau sur le gâteau dans un rapport pondéral de 2/1 libère de l'acide phosphorique (en 28) qui répond à l'analyse suivante, caractéristique d'une solution purifiée d'une teneur de 41,5% en  $P_2O_5$  :

Teneur en microgr/ml :

30

As :	< 0,5	Mg :	59,6	K :	< 3
Cu :	1,4	Na :	6,3	Si :	5,2
Al :	4,6	Pb :	< 1	U :	< 2
Ca :	36	Cd :	1,6	F :	13,2
Fe :	32	Ni :	1,3	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> :	(32)

Teneur en nanogr/ml (ppb) :

Hg : < 5

35

- 18 -

Exemple 3

Dans un réacteur agité, on introduit 0,5 litre d'acide phosphorique obtenu par un procédé par voie humide à l'acide sulfurique, contenant 55% de  $P_2O_5$ , 67 ppm de Cd et 133 ppm d'U. Après dilution, on y ajoute 520 grammes d'aniline. Le précipité formé est filtré et lavé. Après hydrolyse du précipité par de la vapeur d'eau et entraînement de l'aniline par cette vapeur, l'acide phosphorique récupéré témoigne d'un taux d'élimination des impuretés de 98,5% : il contient moins de 1 ppm de Cd et moins de 2 ppm de U.

Exemple 4

Dans un réacteur agité, on introduit 0,35 litre d'acide phosphorique de voie humide sulfurique contenant 32,4% de  $P_2O_5$ , 40 ppm de Cd et 78 ppm d'U. On y ajoute 260 grammes d'aniline. Un précipité se forme qui est lavé et filtré. Après entraînement à la vapeur de l'aniline, l'acide phosphorique restant contient moins de 0,5 ppm de Cd et moins de 1 ppm d'U.

Exemple 5

Dans un réacteur agité on introduit 500 g de filtrat aqueux obtenu en 38 dans le module 13 de la figure 2. Il répond à l'analyse suivante : 7% de  $P_2O_5$ , 0,1 % de  $Fe_2O_3$  et 0,12% de  $Al_2O_3$  ainsi que 0,03% de CaO. On mélange cela avec 85 g d'aniline à un pH > 5 à 102°C. Un précipité d'impuretés d'une masse de 7,5 g se forme et il est écarté pour filtration et le filtrat est refroidi à 10°C pour cristalliser 130 g de phosphate d'aniline d'une pureté supérieure à 99%. Le gâteau est traité selon la figure 3.

Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux modes de réalisation décrits ci-dessus et que bien des modifications pourraient y être apportées sans sortir du cadre des revendications.

- 19 -

On pourrait par exemple imaginer que le procédé puisse aussi utiliser, lors des différentes phases successives du procédé, non plus toujours le même composé organique, mais des composés organiques différents pour autant qu'ils soient tous conformes à l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de purification par extraction d'au moins une substance à isoler à partir d'un milieu liquide, comprenant

- 5                   - une addition au milieu liquide d'un composé organique, entraînable par une vapeur, qui présente une molécule de caractère acido-basique au sens de Lewis dû à au moins un atome de N, O et/ou S formant un ou des sites actifs pourvus d'un doublet électronique libre, ce
- 10                   ou ces doublets électroniques libres étant en résonance avec au moins un autre doublet porté par la molécule, ce composé comportant éventuellement en outre au moins un atome d'hydrogène soumis à une électronégativité issue d'un desdits sites actifs, cette addition étant effec-
- 15                   tuée en une quantité suffisante pour donner lieu à un produit d'une réaction équilibrée entre le composé organique et ladite au moins une substance à isoler, réaction où la différence de pKa entre ces derniers est comprise entre 0,1 et 5, et pour provoquer une précipi-
- 20                   tation de ce produit de réaction équilibrée sous la forme d'un précipité,

                  - un isolement par filtration du précipité et une évacuation d'un filtrat,

- un entraînement à la vapeur précitée du
- 25                   composé organique susdit à partir du précipité, et

                  - une récolte sous forme purifiée et isolée de ladite au moins une substance à isoler.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le composé organique est choisi parmi
- 30                   le groupe comprenant les amines aromatiques, du pyrrole, du thiophène, du o-crésol, du  $C_7H_8O$  (notamment du m-crésol), du  $C_6H_{10}ClNH_2$  (notamment du monochloro-2-méthylpent-2-ène), du  $C_5H_{10}S$  (notamment de l'éthiothiolprop-1-ène), ou du  $C_4H_6Cl_2O_2$  (notamment du dichloroacétate
- 35                   d'éthyle), ainsi que des dérivés ou isomères de ces composés.

- 21 -

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que l'amine aromatique est de l'aniline, de la p-toluidine ou de la 3-méthyl-2-naphtylamine, ou leurs sels, tels que leurs phosphates, sulfates ou chlorures, ou encore leurs dérivés, tels que des dérivés alkyle inférieur ou nitro, ou leurs isomères.

4. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'addition comprend une agitation du liquide pour diffuser dans celui-ci le composé organique, qui est introduit éventuellement sous forme d'une émulsion/solution.

5. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'addition s'effectue à une température comprise entre 10 et 80°C.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la filtration a lieu sous vide.

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, lors de l'étape d'isolement, le précipité filtré est soumis à un lavage par une solution aqueuse saturée en le produit de réaction équilibrée précité.

8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'étape d'entraînement à la vapeur comprend une injection de vapeur sur le précipité, à l'état de gâteau de filtration, et un entraînement du composé organique par la vapeur injectée.

9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que l'entraînement à la vapeur comprend une application de 1 à 2 kg de vapeur d'eau / kg de gâteau, à une température comprise entre 40 et 110°C.

10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'étape d'entraînement à la vapeur comprend un mélange du

- 22 -

précipité filtré dans de l'eau, et une ébullition de l'eau qui, à l'état vapeur, entraîne le composé organique susdit.

5 11. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend un traitement de ladite au moins une substance à isoler, récoltée sous forme purifiée, pour éliminer des traces de substance organique, notamment par de l'eau oxygénée et ensuite par du charbon actif, pour obtenir une forme  
10 décolorée de la ou des substances à isoler.

12. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il comprend, après l'étape d'isolement, une étape de stockage et/ou de transport du précipité filtré.

15 13. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il comprend l'addition du composé organique à un état brut et éventuellement un recyclage de ce composé organique dans l'étape d'addition, et en ce qu'il comprend éventuelle-  
20 ment, lorsque le composé organique n'est pas recyclé à la suite de l'étape d'entraînement à la vapeur, une séparation du composé organique à un état purifié à partir de la vapeur d'entraînement liquéfiée.

25 14. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le milieu liquide, à partir duquel au moins une substance est à isoler, est le filtrat évacué précité et en ce que ladite au moins une substance à isoler est et/ou sont des substances différentes de celles précédemment  
30 isolées.

15. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il comprend  
- une première addition dudit composé organique au milieu liquide, en une quantité appropriée pour  
35 obtenir une modification de solubilité d'une ou de

- 23 -

plusieurs impuretés présentes dans le milieu liquide, en provoquant une précipitation ou coprécipitation de celles-ci,

5                   - une séparation de la ou des impuretés précipitées ou coprécipitées,

                  - une deuxième addition au milieu liquide restant dudit composé organique, qui, totalisée à la première addition, atteint ladite quantité suffisante pour provoquer une précipitation dudit produit de  
10 réaction équilibrée.

16. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 13 et 15, caractérisé en ce que le milieu liquide est une solution aqueuse d'acide phosphorique brut et en ce qu'il comprend

15                   une addition à cette solution du composé organique précité, éventuellement à l'état brut, pour atteindre ladite quantité suffisante pour provoquer une précipitation de phosphate du composé organique,

20                   un isolement du phosphate du composé organique, sous forme d'un gâteau de filtration,

                  une évacuation d'un filtrat contenant des impuretés,

                  un entraînement à la vapeur du composé organique pur à partir du gâteau de filtration, et

25                   une récolte d'acide phosphorique purifié.

17. Procédé suivant la revendication 16, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une attaque sulfurique de minerai de phosphate pour former une solution d'attaque,

30                   un apport à la solution d'attaque d'une première partie de ladite quantité du composé organique précité, pour atteindre un pH d'une valeur comprise entre 1,3 et 5, de préférence de 2,0 à 3,5, à laquelle a lieu une précipitation de sulfate de calcium,



- 24 -

une séparation par filtration de sulfate de calcium à l'état pur, et d'un filtrat sous forme de solution aqueuse d'acide phosphorique, et

5 une addition à cette solution d'une deuxième partie du composé organique précité, qui, totalisée à la première partie susdite, atteint ladite quantité suffisante pour provoquer une précipitation de phosphate dudit composé organique.

10 18. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 16 et 17, caractérisé en ce qu'il comprend un ajustement préalable de la teneur en  $H_3PO_4$  de la solution aqueuse d'acide phosphorique, à laquelle est ajoutée une quantité suffisante du composé organique pour provoquer une précipitation de phosphate du composé  
15 organique, à une valeur comprise entre 7% et 40%.

19. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisé en ce qu'il comprend en outre

20 un mélange entre le gâteau de phosphate du composé organique et une solution d'une base organique ou inorganique, capable de provoquer un déplacement du composé organique et une formation d'un autre phosphate, un entraînement à la vapeur du composé organique,

25 et une récolte dudit autre phosphate purifié.

20. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 16 à 19, caractérisé en ce que le milieu liquide est ledit filtrat contenant des impuretés et en ce qu'il comprend

30 une addition à ce filtrat du composé organique précité, éventuellement à l'état brut, pour atteindre ladite quantité suffisante pour provoquer une précipitation et/ou coprécipitation de sels du composé organique et d'une ou plusieurs impuretés,

- 25 -

un isolement des précipités et/ou copréci-  
tés, sous forme d'un gâteau de filtration,

une évacuation d'un filtrat contenant éven-  
tuellement d'autres impuretés,

5 un entraînement à la vapeur du composé organi-  
que pur à partir du gâteau de filtration, et

une récolte d'un concentrat d'impuretés.

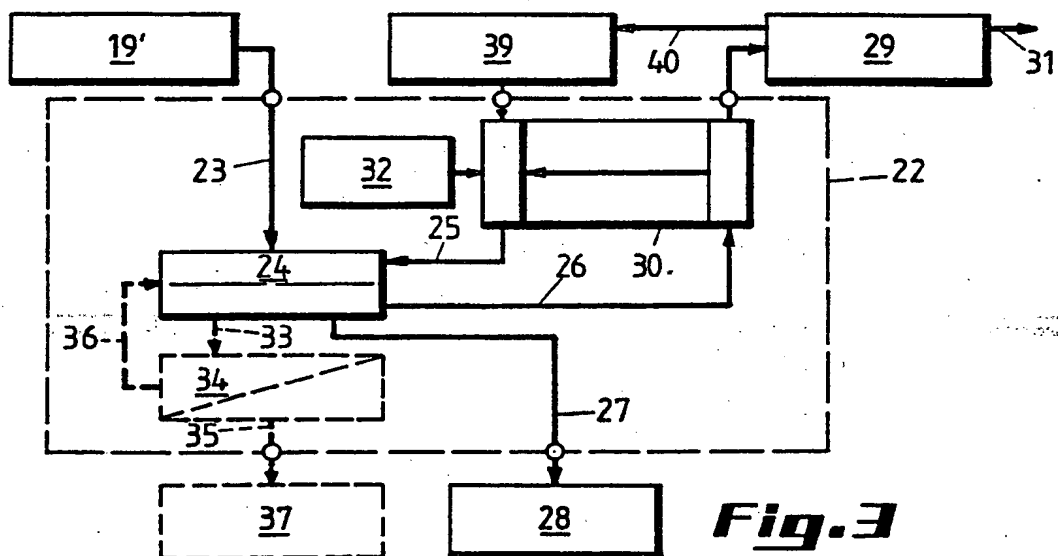
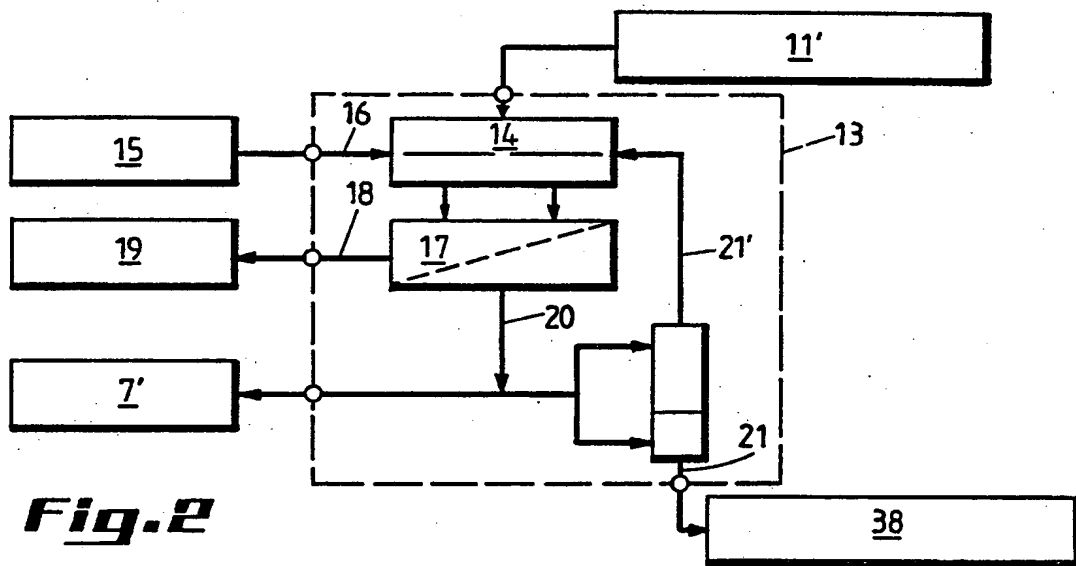
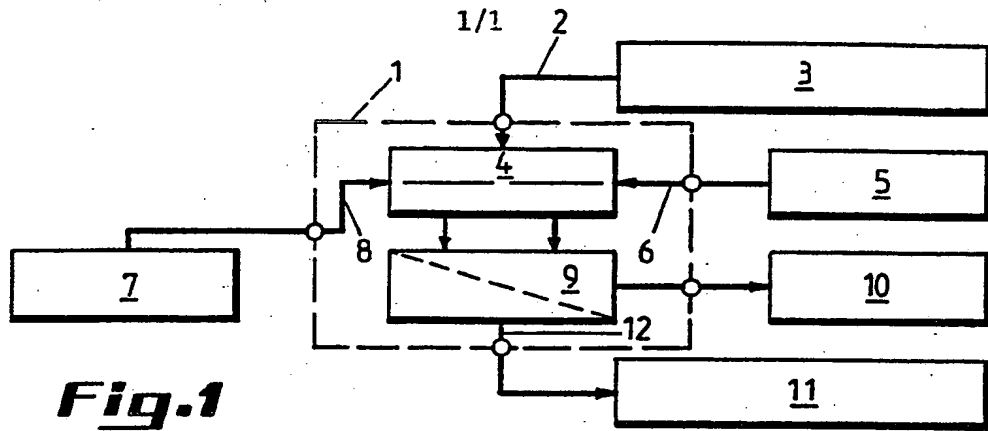
10 21. Utilisation du procédé suivant l'une  
quelconque des revendications 1 à 15, pour produire ou  
purifier un acide, en particulier de l'acide phosphori-  
que ou sulfurique.

15 22. Utilisation du procédé suivant l'une  
quelconque des revendications 1 à 15, pour produire à  
l'état purifié un sel d'acide, en particulier d'acide  
phosphorique ou sulfurique.

20 23. Utilisation du procédé suivant l'une  
quelconque des revendications 1 à 15, pour valoriser des  
eaux mères issues d'une production ou purification  
d'acide ou pour fabriquer du sulfate de calcium anhydre,  
pauvre en impuretés.

24. Utilisation du procédé suivant l'une  
quelconque des revendications 1 à 15, pour adoucir de  
l'eau ou dessaler de l'eau de mer.

25 25. Utilisation du procédé suivant l'une  
quelconque des revendications 1 à 15, pour le traitement  
des rejets provenant d'industries telles que les papete-  
ries, les sucreries et les usines de fabrication et de  
traitement de colorants.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ional Application No  
PCT/BE 96/00066

## A. CLASSIFICATION F SUBJECT MATTER

IPC 6 B01D3/38 C01B25/234 C01B25/223 C01F11/46 C01B25/26  
C01B17/90 C01B17/96 C02F5/00 C02F1/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C01B B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 60, no. 6, 16 March 1964 Columbus, Ohio, US; abstract no. 6515e, XP002011623 cited in the application see abstract & JP,C,00 011 105 (TAKI FERTILIZER MANUFG. CO., LTD.) 4 July 1963 ---	1-3,16
A	FR,A,2 264 774 (AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES S.A.) 17 October 1975 see claim 1	1,16
A	& DE,A,25 11 345 (AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES S.A.) cited in the application ---	
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 August 1996

Date of mailing of the international search report

11.09.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Brebion, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No

PCT/BE 96/00066

## C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 86, no. 26, 27 June 1977 Columbus, Ohio, US; abstract no. 191964a, page 108; XP002011624 cited in the application see abstract & JP,A,76 143 597 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) 9 December 1976 ---	1,16
A	EP,A,0 401 631 (MOBAY CORPORATION) 12 December 1990 see claims 1,4,7,8 see page 5, line 18 - line 45 -----	1-3

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/BE 96/00066

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2264774	17-10-75	BE-A- 826810	18-09-75
		DE-A- 2511345	25-09-75
		GB-A- 1438269	03-06-76
		JP-C- 1004502	30-06-80
		JP-A- 50131892	18-10-75
		JP-B- 54040075	01-12-79
		NL-A- 7503004	23-09-75
		SE-B- 393361	09-05-77
		SE-A- 7503010	22-09-75
-----			
EP-A-0401631	12-12-90	US-A- 4992143	12-02-91
		CA-A- 2018380	09-12-90
		DE-D- 69010083	28-07-94
		DE-T- 69010083	13-10-94
		JP-A- 3016602	24-01-91
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D. de Internationale No  
PCT/BE 96/00066

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6	B01D3/38	C01B25/234	C01B25/223	C01F11/46	C01B25/26
	C01B17/90	C01B17/96	C02F5/00	C02F1/26	

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C01B B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 60, no. 6, 16 Mars 1964 Columbus, Ohio, US; abstract no. 6515e, XP002011623 cité dans la demande voir abrégé & JP,C,00 011 105 (TAKI FERTILIZER MANUFG. CO., LTD.) 4 Juillet 1963 ---	1-3,16
A	FR,A,2 264 774 (AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES S.A.) 17 Octobre 1975 voir revendication 1	1,16
A	& DE,A,25 11 345 (AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES S.A.) cité dans la demande ---	
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 Août 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11.09.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Brebion, J

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De le Internationale No  
PCT/BE 96/00066

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 86, no. 26, 27 Juin 1977 Columbus, Ohio, US; abstract no. 191964a, page 108; XP002011624 cité dans la demande voir abrégé & JP,A,76 143 597 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) 9 Décembre 1976 ---	1,16
A	EP,A,0 401 631 (MOBAY CORPORATION) 12 Décembre 1990 voir revendications 1,4,7,8 voir page 5, ligne 18 - ligne 45 -----	1-3



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D. de Internationale No  
PCT/BE 96/00066

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2264774	17-10-75	BE-A- 826810	18-09-75
		DE-A- 2511345	25-09-75
		GB-A- 1438269	03-06-76
		JP-C- 1004502	30-06-80
		JP-A- 50131892	18-10-75
		JP-B- 54040075	01-12-79
		NL-A- 7503004	23-09-75
		SE-B- 393361	09-05-77
		SE-A- 7503010	22-09-75
EP-A-0401631	12-12-90	US-A- 4992143	12-02-91
		CA-A- 2018380	09-12-90
		DE-D- 69010083	28-07-94
		DE-T- 69010083	13-10-94
		JP-A- 3016602	24-01-91